

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

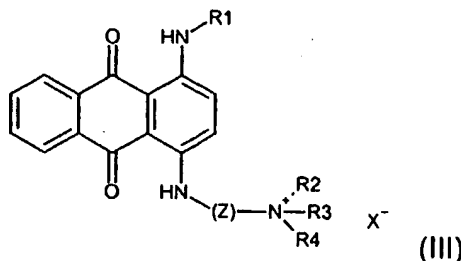
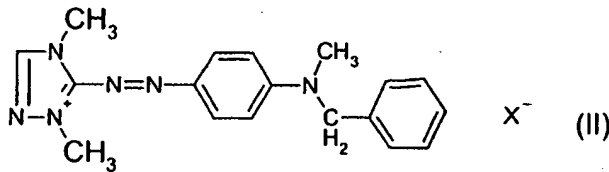
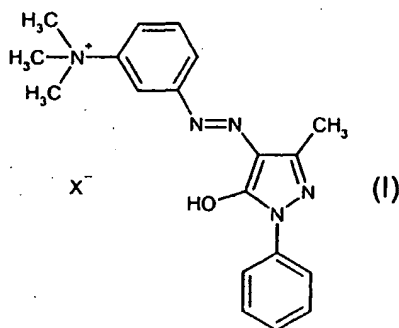
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022232 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/13, D06P 1/32 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAVET, Manuela [DE/CH]; Chemin de la Combetta 21, CH-1723 MARLY (CH). GÖTTEL, Otto [DE/CH]; Route du Roule 6, CH-1723 Marly (CH). DOUSSE, Christel [CH/CH]; Impasse du Verger 2, CH-1784 Courtepin (CH). BRAUN, Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueberstorf (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/07813
- (22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juli 2002 (13.07.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 44 882.1 12. September 2001 (12.09.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LIGHTENING DYE WITH DIRECT-DYEING COLORANTS

(54) Bezeichnung: AUFHELLENDES HAARFÄRBEMITTEL MIT DIREKTZIEHENDEN FARBSTOFFEN



(57) Abstract: The object of the invention is an agent for lightening and dyeing keratin fibers, said agent containing (a) an oxidant and (b) at least one yellow direct-dyeing colorant of formula (I) and/or a red, direct-dyeing colorant of formula (II) and/or a blue, direct-dyeing colorant of formula (III), in addition to (c) a basic pH value. The invention also relates to a method for dyeing keratin fibers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, welches (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist, (I); (II); (III); sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

WO 03/022232 A2



SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.*

B e s c h r e i b u n g

Aufhellendes Haarfärbemittel mit direktziehenden Farbstoffen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mittel zum Aufhellen und gleichzeitigen Färben von Haaren, welche spezielle direktziehende Farbstoffe enthalten, sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

Haarfärbemittel werden je nach zu färbender Ausgangshaarfarbe und gewünschtem Färbeergebnis im Wesentlichen in Oxidationsfärbemittel und nicht-oxidative Tönungen unterteilt.

Oxidative Haarfarben haben heutzutage eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion von bestimmten Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare eingesetzt werden, müssen zahlreiche Anforderungen erfüllen. So müssen sie physiologisch verträglich sein und Färbungen in der jeweils gewünschten Intensität liefern. Außerdem sollen die Haarfärbungen möglichst beständig gegen die Einwirkung von Licht, Dauerwellmitteln und Säuren sowie Reibung sein und unter normalen Bedingungen mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben.

Als Entwicklersubstanzen werden insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol und 1,4-Diaminobenzol eingesetzt. Häufig eingesetzte Kupplerverbindungen sind: Resorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 4-Chlorresorcin und Derivate des m-Phenylendiamin. Die Verwendung dieser Substanzen

kann bei bestimmten Personen zu Unverträglichkeiten führen. Einmal sensibilisierte Personen müssen diese Substanzen zur Verhinderung von Allergien meiden, so dass sie je nach gewünschtem Farbton auf direktziehende Färbemittel ausweichen müssen.

Im Vergleich zu oxidativen Färbungen besitzen nicht-oxidative Färbungen in der Regel jedoch eine geringere Haltbarkeit und einen schlechteren Farbausgleich. Zudem sind direktziehende Färbemittel in der Regel nicht in der Lage das Haar "hellerzufärben", da viele Direktzieher die zum Aufhellen benötigten Oxidationsmittel und/oder den nötigen pH-Wert von größer/gleich 9 nicht vertragen. Die Vorteile von direktziehenden gegenüber oxidativen Färbungen liegen in der im allgemeinen geringeren Haarschädigung, da normalerweise mit niedrigeren pH-Werten (kleiner 9) und ohne Oxidationsmittel gearbeitet wird. Verschiedentlich werden Direktzieher auch als Nuancierhilfen in oxidativen Färbemitteln eingesetzt. Meistens handelt es sich um Nitrofarbstoffe, die als kleine ungeladene Moleküle zwar leicht ins Haar eindringen können, aber aufgrund ihrer Grösse und fehlenden Ladung genauso leicht wieder ausgewaschen werden. Anionische Azofarbstoffe sind häufig zwar oxidationsstabil, ergeben aber im allgemeinen nur in sauren pH-Bereichen in denen man nicht gleichzeitig aufhellen kann ausreichend intensive Färbungen.

In der WO 97/20545 werden direktziehende Farbstoffe im Gelb- und Rotbereich erwähnt, die aufgrund ihrer Struktur und Ladung sowohl eine guten Haftung im Haar als auch aufgrund ihrer Stabilität den gleichzeitigen Einsatz von Oxidationsmitteln ermöglichen sollen. Ein komplettes Färbesystem muss jedoch sowohl im Naturtonbereich als auch im Modetonbereich eine breite Palette verschiedener Farbnuancen

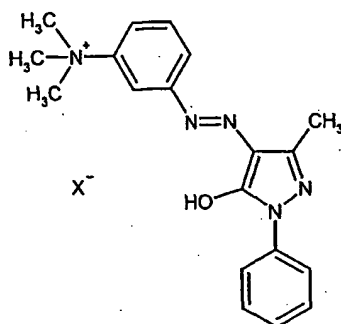
ermöglichen, das heißt sowohl gelbe, rote und blaue Farbnuancen für den Modetonbereich als auch blonde, braune und schwarze Farbnuancen für den Naturtonbereich zur Verfügung stellen, wobei die Naturtöne gegebenenfalls auch durch Mischen verschiedener roter, gelber und blauer Farbstoffe hergestellt werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein gegenüber basischen pH-Werten und Oxidationsmitteln beständiges direktziehendes Färbesystem -insbesondere für den gelben, roten und blauen Farbbereich- zur Verfügung zu stellen, welches sowohl die Nuancierung von Modetönen als auch Naturtönen erlaubt.

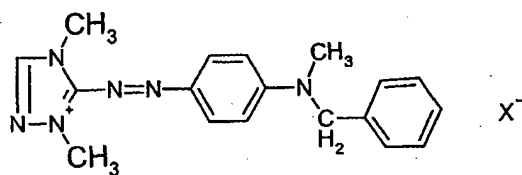
Es wurde nunmehr gefunden, dass diese Aufgabe durch den Einsatz von bestimmten direktziehenden kationischen Farbstoffen gelöst werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern -insbesondere Haaren-, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist,

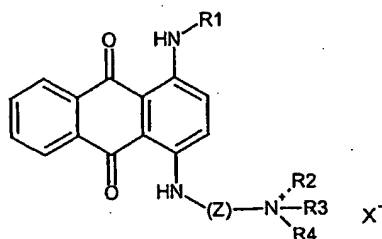
4



(I)



(II)



(III)

worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe (insbesondere eine Hydroxyethylgruppe) darstellt,

R2, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen,

Z ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und

X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

Vorzugsweise werden Farbstoffe der Formel (III) eingesetzt, in denen R₁ gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe ist, die Reste R₂ und R₃ eine Methylgruppe darstellen und R₄ gleich einer (C₁-C₄)-Alkylgruppe ist, Z einem C₂- oder C₃-Alkylen-Diradikal entspricht und X⁻ ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid oder Alkylsulfat darstellt.

Die Herstellung der Farbstoffe der Formel (III) kann in Analogie zu dem in der EP-OS 0 758 547 beschriebenen Herstellungsverfahren erfolgen. So kann zum Beispiel die Herstellung des N,N-Dimethyl-3-[[4-(methyldamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorids beziehungsweise -bromids nach dem Beispiel 3 der EP-OS 0 758 547 erfolgen, wobei jedoch anstelle des Propyljodids das Propylchlorid beziehungsweise Propylbromid verwendet wird.

Als bevorzugter gelber Farbstoff der Formel (I) ist das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethylbenzenaminium-chlorid beziehungsweise das 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid (Basic Yellow 57) zu nennen, während als bevorzugter roter Farbstoff der Formel (II) das 3(oder5)-[[4-[Benzyl-methyldamino]phenyl]-azo]-1,2-(oder 1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (C.I. Basic Red 46) zu nennen ist.

Besonders bevorzugte blaue Farbstoffe der Formel (III) sind das N,N,N-Trimethyl-3-[[4-(methyldamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-1-propanaminium-methylsulfat (Handelsname: "Astrazonblau

FGLN"), das N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und das N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

Das erfindungsgemäße Färbemittel kann die Farbstoffe der Formel (I), (II) oder (III) sowohl alleine als auch im Gemisch miteinander enthalten, wobei eine Mischung aus mindestens einem Farbstoff der Formel (III) mit mindestens einem Farbstoff der Formel (I) und/oder (II) besonders bevorzugt ist.

Der Gesamtgehalt an den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) beträgt in dem erfindungsgemäßen Färbemittel etwa 0,001 bis 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,005 bis 4 Gewichtsprozent.

Zur Erweiterung der Farbpalette kann das erfindungsgemäße Färbemittel neben den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) zusätzlich weitere natürliche oder synthetische nicht-oxidative Farbstoffe enthalten.

Als natürliche Farbstoffe können Pflanzenfarbstoffe wie zum Beispiel Henna oder Indigo genannt werden, während als synthetische nicht-oxidative Farbstoffe Azofarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe, Chinonfarbstoffe und insbesondere Nitrofarbstoffe, wie zum Beispiel 1,4-Bis[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 1-(2-Hydroxyethyl)amino-2-nitro-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-benzol (HC Blue No. 2), 1-Amino-3-methyl-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-6-nitrobenzol (HC Violet No. 1), 4-[Ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 12), 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-1-[(2-methoxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 11), 1-[(2,3-Dihydroxy-

propyl)amino]-4-[methyl-(2-hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 10), 1-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Blue No. 9), 1-(3-Hydroxypropylamino)-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Violet No. 2), 1-Methylamino-4-[methyl-(2,3-dihydroxy-propyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Blue No. 6), 2-((4-Amino-2-nitrophenyl)-amino)-5-dimethylamino-benzoesäure (HC Blue No. 13), 1-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 7), 2-Amino-4,6-dinitro-phenol, 4-Amino-2-nitro-diphenylamin (HC Red No. 1), 1-Amino-4-[di(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Red No. 13), 1-Amino-5-chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol, 4-Amino-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 3), 4-Amino-3-nitrophenol, 4-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-3-nitrophenol, 1-[(2-Aminoethyl)amino]-4-(2-hydroxyethoxy)-2-nitrobenzol (HC Orange No. 2), 4-(2,3-Dihydroxy-propoxy)-1-[(2-hydroxyethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Orange No. 3), 1-Amino-5-chlor-4-[(2,3-dihydroxypropyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Red No. 10), 5-Chlor-1,4-[di(2,3-dihydroxypropyl)amino] -2-nitrobenzol (HC Red No. 11), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4,6-dinitro-phenol, 4-Ethylamino-3-nitro-benzoesäure, 2-[(4-Amino-2-nitrophenyl)amino]-benzoesäure, 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, 4-[(3-Hydroxy-propyl)amino]-3-nitrophenol, 2,5-Diamino-6-nitropyridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-6-nitrochinoxalin, 7-Amino-3,4-dihydro-6-nitro-2H-1,4-benzoxazin (HC Red No. 14), 1-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 5), 1-(2-Hydroxyethoxy)-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 4), 1-[(2-Hydroxy-ethyl)amino]-2-nitrobenzol (HC Yellow No. 2), 2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1-methoxy-5-nitrobenzol, 2-Amino-3-nitrophenol, 1-(2-Hydroxyethoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol, 2,3-(Dihydroxypropoxy)-3-methylamino-4-nitrobenzol,

2-[(2-Hydroxyethyl)amino]-5-nitrophenol (HC Yellow No. 11), 3-[(2-Aminoethyl)amino]-1-methoxy-4-nitrobenzol-hydrochlorid (HC Yellow No.9), 1-[(2-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 6), 1-Chlor-2,4-bis[(2-hydroxyethyl)amino]-5-nitrobenzol (HC Yellow No. 10), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-methylbenzol, 1-Chlor-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-3-nitrobenzol (HC Yellow No. 12), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-1-trifluormethyl-benzol (HC Yellow No. 13), 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzonitril (HC Yellow No. 14) und 4-[(2-Hydroxyethyl)amino]-3-nitro-benzamid (HC Yellow No. 15), genannt werden können.

Desweiteren können neben den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) zusätzlich auch weitere kationische Azofarbstoffe, beispielsweise 1,4-Dimethyl-5-[(4-(dimethylamino)phenyl)azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C.I. 11055; Basic Red 22), 1-Methyl-4-[[methyl(phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-chlorid (Basic Yellow 87), 1-Methyl-4-[(E)-[methyl(4-methoxyphenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-chlorid, 1-Methyl-4-[[methyl(4-methoxy-phenyl)hydrazono]methyl]pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow 91), 2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51), 5-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,2-dimethyl-1H-pyrazol-2-ium-chlorid, 1,3-Dimethyl-2-[[4-(methylamino)phenyl]azo]-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 109), 2-[[4-Aminophenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid, 4-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1-methylpyridinium-chlorid und N,N-Dimethyl-4-[(E)-(1-oxido-4-pyridinyl)-diazonyl]anilin, enthalten sein.

Je nach verwendeter Farbträgermasse können in speziellen Fällen auch mit den verwendeten kationischen Farbstoffen verträgliche anionische („saure“) Farbstoffe zugesetzt werden.

Der Gesamtgehalt an natürlichen und/oder synthetischen nicht-oxidativen Farbstoffen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel beträgt etwa 0,01 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere etwa 0,1 bis 12 Gewichtsprozent.

Selbstverständlich können dem erfindungsgemäßen Färbemittel auch oxidative Farbstoffvorstufen, wie zum Beispiel Paraphenylendiamine, Metaphenylendiamine, Aminophenole oder 4,5-Diaminopyrazole zugesetzt werden.

Die zusätzlichen Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen können in dem Färbemittel jeweils in einer Gesamtmenge von etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 5 Gewichtsprozent, enthalten sein.

Zur Erhöhung der Farbintensität können erforderlichenfalls die in kosmetischen Systemen üblichen Carrier zugesetzt werden. Geeignete Verbindungen werden zum Beispiel in der DE-OS 196 18 595 beschrieben, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete Carrier sind zum Beispiel Benzylalkohol, Vanillin und Isovanillin.

Die vorstehend beschriebenen Farbstoffe werden zur Färbung in einer geeigneten Farbträgermasse appliziert.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffe mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Darüber hinaus können in dem Färbemittel noch weitere übliche Zusatzstoffe, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure,

Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Penetrationsmittel, Puffersysteme, Komplexbildner, Konservierungsstoffe, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Das gebrauchsfertige erfindungsgemäße Färbemittel wird unmittelbar vor Gebrauch durch Mischen der die Farbstoffe enthaltenden Farbträgermasse mit einem Oxidationsmittel hergestellt.

Als Oxidationsmittel kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 1- bis 12prozentigen, vorzugsweise einer 3- bis 6prozentigen, wässrigen Lösung, in Betracht. Das Gewichtsverhältnis zwischen Farbträgermasse und Oxidationsmittel beträgt hierbei vorzugsweise etwa 5:1 bis 1:3, insbesondere 1:1 bis 1:2. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Konzentrationen an oxidativen Farbstoffvorstufen im Färbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung der Keratinfaser (insbesondere der Haare) beabsichtigt ist, verwendet.

Des pH-Wert des gebrauchsfertigen erfindungsgemäßen Färbemittel stellt sich bei der Mischung der Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel auf einen pH-Wert ein, der durch die pH-Werte der Farbträgermasse des Oxidationsmittel sowie durch das Mischungsverhältnis bestimmt wird. Das gebrauchsfertige Mittel weist einen basischen pH-Wert von größer 7, vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 11, auf. Die basische Einstellung erfolgt hierbei vorzugsweise mit Ammoniak, wobei jedoch auch organische Amine, zum Beispiel 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Tris(hydroxymethyl)amino-methan, Monoethanolamin und Triethanol-

amin, oder Mischungen von organischen Aminen und Ammoniak sowie anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden können. Bei zu hohen pH-Werten kann mit anorganischen oder organischen Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure, Ascorbinsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, korrigiert werden.

Anschließend trägt man eine für die Färbebehandlung ausreichende Menge, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf die Keratinfaser auf und läßt das Gemisch bei etwa 15 bis 50 °C, vorzugsweise 30 bis 40 °C, etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf die Keratinfaser einwirken, spült sodann die Keratinfaser mit Wasser aus und trocknet sie. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird die Keratinfaser getrocknet.

Außerdem ist es möglich, bei Färbungen von unterschiedlich stark geschädigtem Haar (beispielsweise Nachfärbungen schon oxidativ gefärbter Haarpartien), auf die vorgeschädigten Haarpartien (zum Beispiel die Haarspitzen) die Farbträgermasse ohne Oxidationsmittel -pur oder nur mit einer weiteren sauren, neutralen oder basischen wässrigen Komponente verdünnt- aufzutragen, während man auf die gering oder gar nicht vorgeschädigten Haarpartien (beispielsweise den Haaransatz und die Haarlängen) die mit dem Oxidationsmittel vermischte Farbträgermasse aufträgt. Die zur Verdünnung eingesetzte wässrige Komponente kann die oben üblichen Zusätze für Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen

enthalten. Dieses Verfahren ermöglicht auf die Haarbeschaffenheit abgestimmte Färbungen, die sich durch einen haarschonenden Ausgleich zwischen Ansatz und Spitzen auszeichnen, was bei der Verwendung von üblichen oxidativen Haarfärbemitteln nicht möglich ist, da zum Kuppeln der Farbstoffvorstufen immer ein Oxidationsmittel benötigt wird.

Das erfindungsgemäße Färbemittel ermöglicht Färbungen, die das komplette Farbspektrum abdecken und sich insbesondere durch ihre besondere Farbintensität und Leuchtkraft, einen guten Farbausgleich zwischen geschädigtem und ungeschädigtem Haar (zum Beispiel zwischen Haarspitzen und Haarnachwuchs) sowie der sehr guten Haarschonung auszeichnen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand näher erläutern, ohne ihn auf diese Beispiele zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1 bis 11: Haarfärbemittel

Farbstoff der Formel (I), (II) und/oder (III)	gemäß Tabelle 1
Steareth-20	2,8 g
Cetylstearylalkohol	12,0 g
Ethanol	20,0 g
Wasser, vollentsalzt	ad 100,00 g

Der pH-Wert wird mit 25 %igem Ammoniak auf 10 eingestellt.

5 g der vorstehenden Farbträgermasse werden mit 7,5 g einer 9 %igen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das erhaltene gebrauchsfertige Haarfärbemittel wird auf Haarsträhnen aufgetragen und mit einem Pinsel gleichmäßig verteilt. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült mit Shampoo gewaschen, mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet. Die Färberesultate sind in der nachfolgenden Tabelle 1 zusammengefasst.

Die in den vorliegenden Beispielen angegebenen $L^*a^*b^*$ -Farbmesswerte wurden mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, ermittelt.

Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heißt je geringer der L-Wert ist, umso größer ist die Farbtintensität), während der a-Wert ein Maß für den Rotanteil ist (das heißt je größer der a-Wert ist, umso größer ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Maß für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso größer ist, je negativer der b-Wert ist.

Alle Prozentangaben in der vorliegenden Anmeldung stellen, sofern nicht anders angegeben, Gewichtsprozent dar.

Tabelle 1:

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
1	3(oder5)-[4-[Benzylmethylamino]- phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)- dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 1,0 g	rot	Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
			Nach dem Färben:	+27,38; +57,26;	+16,73
2	N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)- 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1- anthracenyl]amino]-N-propyl-1- propanaminium-chlorid: 1,0 g;	blau	Vor dem Färben:	+83,30;	-0,48; +10,40
			Nach dem Färben:	+21,01; +19,43;	-37,57

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
3	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,3 g	gelb	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +70,17;	+9,36;	+73,34
4	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,92 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,3 g	grün	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +37,58;	-19,99;	+7,79

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnenchen		
			L	a	b
5	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,43 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid: 0,35 g 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]-phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 0,33 g	weinrot	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +18,40;	+5,38;	-0,67

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
6	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,72 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,33 g 3(oder5)-[[4-[Benzyl(methylamino)phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 0,13 g	dunkel- braun	Vor dem Färben: +83,30; -0,48; +10,40		
			Nach dem Färben: +20,94; +4,63; -1,16		

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung	Farbmeßwerte der Haarsträhnen		
			L	a	b
7	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,65 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,4 g 3(oder5)-[[4-[Benzyl(methylamino)-phenyl]azo]-1,2-(oder1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid (Basic Red 46): 0,4 g	mittel- braun	Vor dem Färben: +83,30;	-0,48;	+10,40
			Nach dem Färben: +21,83;	+5,54;	+3,00

Tabelle 1: (Fortsetzung)

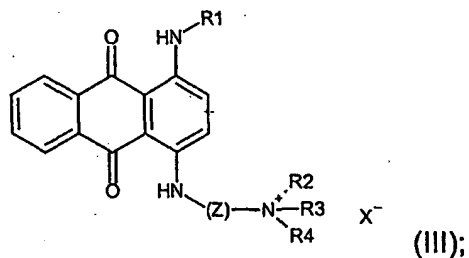
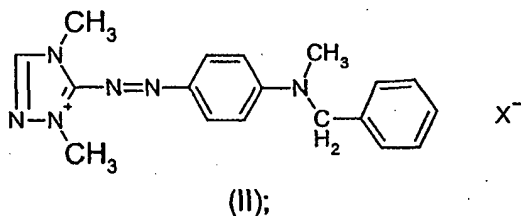
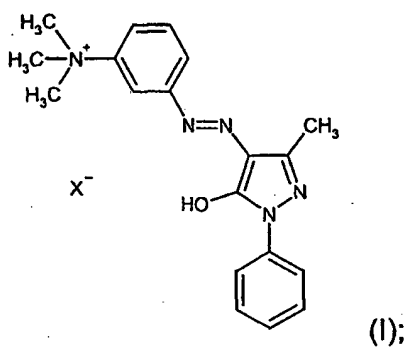
Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung
8	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,65 g; N,N-Dimethyl-3-({4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl}amino)-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,4 g 2-{{[4-(Dimethylamino)phenyl]azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51): 0,27 g	mittel- braun
9	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 1,50 g; 1-Methyl-4-({methyl[4-methoxy-phenyl]hydrazono}methyl)pyridinium-methylsulfat (Basic Yellow 91): 0,15 g N,N-Dimethyl-3-{{[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino}-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,4 g 2-{{[4-(Dimethylamino)phenyl]azo}-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51): 0,27 g	mittel- braun

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	Direktziehende(r) Farbstoff(e)	Farbton nach der Färbung
10	3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,72 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,33 g	dunkel- braun
11	2-[[4-(Dimethylamino)phenyl]azo]-1,3-dimethyl-1H-imidazol-3-ium-chlorid (Basic Red 51): 0,10 g 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid (Basic Yellow 57): 0,72 g; N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid: 0,33 g 1,4-Dimethyl-5-[[4-(dimethylamino)phenyl]azo]-1,2,4-triazolium-chlorid (C.I. 11055; Basic Red 22): 0,12 g	dunkel- braun

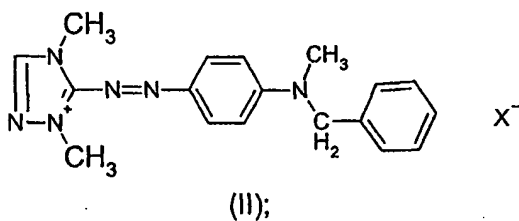
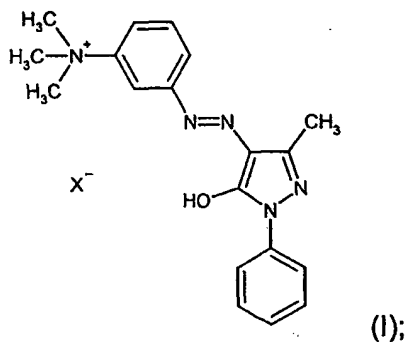
Patentansprüche

1. Gebrauchsfertiges Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist,

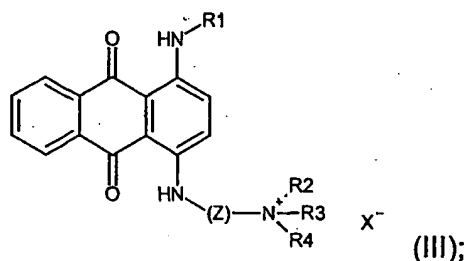


worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt, **R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; **Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und **X⁻** für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

2. Gebrauchsfertiges Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass es (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) und c) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder mindestens einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) enthält, und (d) einen basischen pH-Wert aufweist,



24



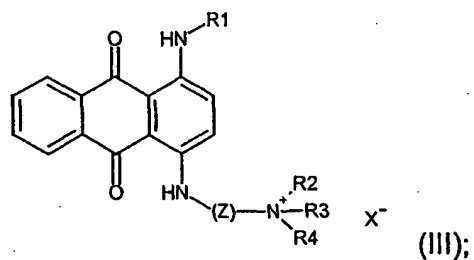
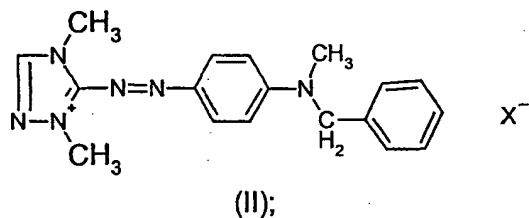
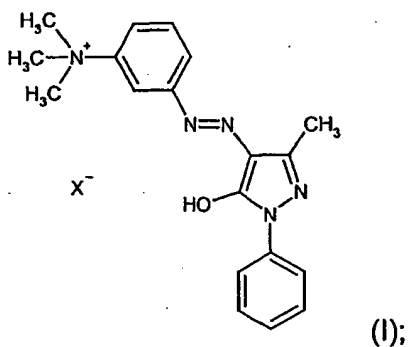
worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt, **R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; **Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und **X⁻** für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus Verbindungen der Formel (III), in denen **R1** gleich einer (C1-C4)-Alkylgruppe ist, die Reste **R2** und **R3** eine Methylgruppe darstellen und **R4** gleich einer (C1-C4)-Alkylgruppe ist; **Z** einem C2- oder C3-Alkylen-Diradikal entspricht und **X⁻** ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid oder Alkylsulfat darstellt.

4. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (I) das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid beziehungsweise das 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid ist.

5. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (II) das 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]phenyl]-azo]-1,2-(oder 1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid ist.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-1-propanaminium-methylsulfat, N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an den Farbstoffen der Formel (I) bis (III) gleich 0,001 bis 8 Gewichtsprozent ist.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Farbstoffen der Formeln (I) bis (III) weitere direktziehende und/oder oxidative Farbstoffvorstufen enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gebrauchsfertige Färbemittel einen pH-Wert von 8 bis 11 aufweist.
10. 2-Komponenten-Mittel zur Färbung von Keratinfasern, bestehend aus einer Farbträgermasse (A) und einer ein Oxidationsmittel enthaltenden Komponente (B), dadurch gekennzeichnet, dass die Farbträgermasse (A) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff

der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) sowie gegebenenfalls weitere direktziehende und/oder oxidative Farbstoffvorstufen enthält,



worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt;
R2, R3 und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; **Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und

X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht.

11. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (I) das 3-((4,5-Dihydro-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo)-N,N,N-trimethyl-benzenaminium-chlorid beziehungsweise das 3-[(3-Methyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)azo]-trimethylammonio-benzol-chlorid ist.

12. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (II) das 3(oder5)-[[4-[Benzylmethylamino]phenyl]-azo]-1,2-(oder 1,4)-dimethyl-1,2,4-triazolium-bromid ist.

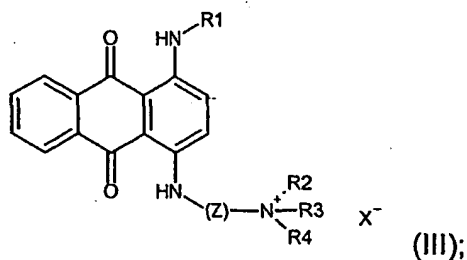
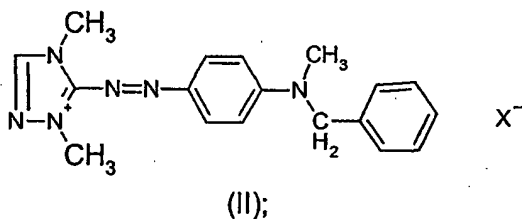
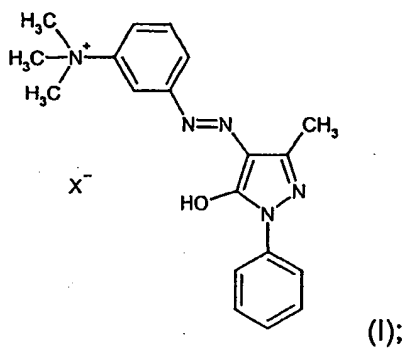
13. Mittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (III) ausgewählt ist aus N,N,N-Trimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-1-propanaminium-methylsulfat, N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-chlorid und N,N-Dimethyl-3-[[4-(methylamino)-9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracenyl]amino]-N-propyl-1-propanaminium-bromid.

14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

15. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, bei dem eine für die Färbung ausreichende Menge eines Färbemittels auf das Haar aufgetragen wird und das Haar nach einer Einwirkungszeit von 10 bis 45 Minuten bei 15 bis 50 °C mit Wasser ausgespült und gegebenenfalls

getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein Färbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 verwendet wird.

16. Verfahren zum Färben von Keratinfasern, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe ein Oxidationsmittel-freies Färbemittel (Farbträgermasse), enthaltend mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) sowie gegebenenfalls weitere Farbstoffe,



worin **R1** ein Wasserstoffatom, eine (C1-C4)-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine (C2-C4)-Hydroxyalkylgruppe darstellt; **R2**, **R3** und **R4** gleich oder verschieden sein können und eine (C1-C4)-Alkylgruppe darstellen; **Z** ein (C2-C6)-Alkylen-Diradikal darstellt und **X⁻** für ein Anion aus der Gruppe Chlorid, Bromid, Alkylsulfat, Arylsulfat, Sulfat oder Acetat steht, auf die durch Oxidationsmittel bereits vorgeschädigten Haarpartien aufgetragen wird, und in einer zweiten Stufe die vorgenannte Farbträgermasse zunächst mit einem Oxidationsmittel vermischt wird und sodann auf das restliche Haar aufgetragen wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbträgermasse mit dem Oxidationsmittel in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 bis 1:3 vermischt wird.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2003/022232 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/13;
D06P 1/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/007813

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Juli 2002 (13.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 882.1 12. September 2001 (12.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): WELLA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).

(71) Anmelder (nur für AU, CA, CN, MX): P. & G CLAIROL,
INC. [US/US]; One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati,
OH 45202 (US).

(72) Erfinder; und

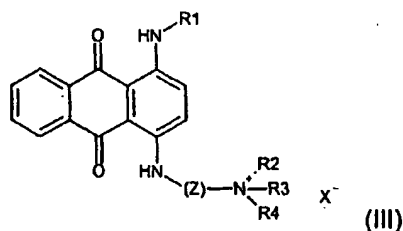
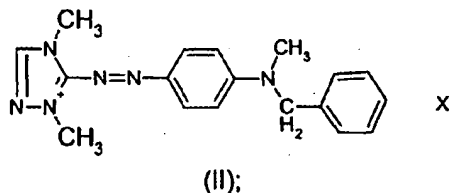
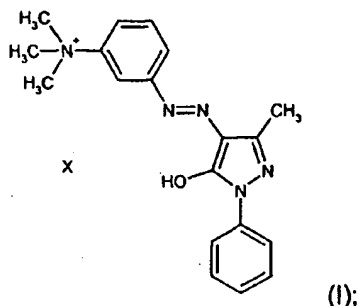
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAVET, Manuela
[DE/CH]; Chemin de la Combetta 21, CH-1723 MARLY
(CH). GÖTTEL, Otto [DE/CH]; Route du Roule 6,
CH-1723 Marly (CH). DOUSSE, Christel [CH/CH];
Impasse du Verger 2, CH-1784 Courtepin (CH). BRAUN,
Hans-Jürgen [DE/CH]; Kapellacker 19, CH-3182 Ueber-
storf (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: LIGHTENING DYE WITH DIRECT-DYEING COLORANTS

(54) Bezeichnung: AUFHELLENDES HAARFÄRBEMITTEL MIT DIREKTZIEHENDEN FARBSTOFFEN



(57) Abstract: The object of the invention is an agent for lightening and dyeing keratin fibers, said agent containing (a) an oxidant and (b) at least one yellow direct-dyeing colorant of formula (I) and/or a red, direct-dyeing colorant of formula (II) and/or a blue, direct-dyeing colorant of formula (III), in addition to (c) a basic pH value. The invention also relates to a method for dyeing keratin fibers.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Mittel zur Aufhellung und Färbung von Keratinfasern, welches (a) ein Oxidationsmittel sowie (b) mindestens einen gelben direktziehenden Farbstoff der Formel (I) und/oder einen roten direktziehenden Farbstoff der Formel (II) und/oder einen blauen direktziehenden Farbstoff der allgemeinen Formel (III) enthält, und (c) einen basischen pH-Wert aufweist, (I);(II); (III); sowie ein Verfahren zum Färben von Keratinfasern.

WO 2003/022232 A3



KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts:**

11. März 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/07813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13 D06P1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K D06P

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 52802 A (ARTEC SYSTEMS GROUP INC) 26 July 2001 (2001-07-26)	1, 4, 5, 7-12, 14-17
Y	page 13; claims 1, 3, 12, 20 ---	2, 3, 6, 13
Y	DE 197 29 080 C (GOLDWELL GMBH) 19 November 1998 (1998-11-19) example 1 ---	2, 3, 6, 13
A	WO 97 20545 A (OREAL) 12 June 1997 (1997-06-12) cited in the application claims 1, 11, 12 ---	1, 2, 10, 15, 16
A	EP 0 852 136 A (CIBA GEIGY AG) 8 July 1998 (1998-07-08) claims 1, 9 ---	1, 2, 10, 15, 16
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 October 2003

Date of mailing of the international search report

30/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/07813

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 758 547 A (BRISTOL MYERS CO) 19 February 1997 (1997-02-19) cited in the application claims 1,5,10,14 -----</p>	<p>1,2,15, 16</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07813

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0152802	A	26-07-2001	AU 2954601 A BR 0107680 A CA 2406544 A1 CN 1418084 T EP 1251823 A1 HU 0204268 A2 JP 2003520220 T WO 0152802 A1 US 2002050012 A1	31-07-2001 25-02-2003 26-07-2001 14-05-2003 30-10-2002 28-04-2003 02-07-2003 26-07-2001 02-05-2002
DE 19729080	C	19-11-1998	DE 19729080 C1	19-11-1998
WO 9720545	A	12-06-1997	FR 2741798 A1 AT 223191 T AU 1033597 A BR 9607717 A CA 2210328 A1 CN 1173126 A CZ 9702600 A3 DE 69623445 D1 DE 69623445 T2 DK 810851 T3 EA 574 B1 EP 0810851 A1 ES 2183019 T3 WO 9720545 A1 HU 9801719 A2 JP 2974418 B2 JP 10502946 T KR 242359 B1 NO 973498 A PL 321265 A1 PT 810851 T US 5980587 A US 2001001333 A1 ZA 9609946 A	06-06-1997 15-09-2002 27-06-1997 07-07-1998 12-06-1997 11-02-1998 18-02-1998 10-10-2002 07-08-2003 04-11-2002 29-12-1999 10-12-1997 16-03-2003 12-06-1997 28-10-1998 10-11-1999 17-03-1998 02-03-2000 30-09-1997 24-11-1997 31-01-2003 09-11-1999 24-05-2001 09-09-1997
EP 0852136	A	08-07-1998	EP 0852136 A1 JP 10158130 A	08-07-1998 16-06-1998
EP 0758547	A	19-02-1997	US 5520707 A CA 2175542 A1 DE 69614465 D1 DE 69614465 T2 EP 0758547 A1 JP 3072503 B2 JP 9118832 A US 5891200 A	28-05-1996 08-02-1997 20-09-2001 04-04-2002 19-02-1997 31-07-2000 06-05-1997 06-04-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07813

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A61K7/13 D06P1/32		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K D06P		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 52802 A (ARTEC SYSTEMS GROUP INC) 26. Juli 2001 (2001-07-26)	1,4,5, 7-12, 14-17
Y	Seite 13; Ansprüche 1,3,12,20 ---	2,3,6,13
Y	DE 197 29 080 C (GOLDWELL GMBH) 19. November 1998 (1998-11-19) Beispiel 1 ---	2,3,6,13
A	WO 97 20545 A (OREAL) 12. Juni 1997 (1997-06-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,11,12 ---	1,2,10, 15,16
A	EP 0 852 136 A (CIBA GEIGY AG) 8. Juli 1998 (1998-07-08) Ansprüche 1,9 ---	1,2,10, 15,16
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 3. Oktober 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 30/10/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Voyiazoglou, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/07813

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>EP 0 758 547 A (BRISTOL MYERS CO)</p> <p>19. Februar 1997 (1997-02-19)</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Ansprüche 1,5,10,14</p> <p>-----</p>	<p>1,2,15,</p> <p>16</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abdruckzeichen

PCT/EP 02/07813

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0152802	A	26-07-2001	AU 2954601 A	31-07-2001
			BR 0107680 A	25-02-2003
			CA 2406544 A1	26-07-2001
			CN 1418084 T	14-05-2003
			EP 1251823 A1	30-10-2002
			HU 0204268 A2	28-04-2003
			JP 2003520220 T	02-07-2003
			WO 0152802 A1	26-07-2001
			US 2002050012 A1	02-05-2002
DE 19729080	C	19-11-1998	DE 19729080 C1	19-11-1998
WO 9720545	A	12-06-1997	FR 2741798 A1	06-06-1997
			AT 223191 T	15-09-2002
			AU 1033597 A	27-06-1997
			BR 9607717 A	07-07-1998
			CA 2210328 A1	12-06-1997
			CN 1173126 A	11-02-1998
			CZ 9702600 A3	18-02-1998
			DE 69623445 D1	10-10-2002
			DE 69623445 T2	07-08-2003
			DK 810851 T3	04-11-2002
			EA 574 B1	29-12-1999
			EP 0810851 A1	10-12-1997
			ES 2183019 T3	16-03-2003
			WO 9720545 A1	12-06-1997
			HU 9801719 A2	28-10-1998
			JP 2974418 B2	10-11-1999
			JP 10502946 T	17-03-1998
			KR 242359 B1	02-03-2000
			NO 973498 A	30-09-1997
			PL 321265 A1	24-11-1997
			PT 810851 T	31-01-2003
			US 5980587 A	09-11-1999
			US 2001001333 A1	24-05-2001
			ZA 9609946 A	09-09-1997
EP 0852136	A	08-07-1998	EP 0852136 A1	08-07-1998
			JP 10158130 A	16-06-1998
EP 0758547	A	19-02-1997	US 5520707 A	28-05-1996
			CA 2175542 A1	08-02-1997
			DE 69614465 D1	20-09-2001
			DE 69614465 T2	04-04-2002
			EP 0758547 A1	19-02-1997
			JP 3072503 B2	31-07-2000
			JP 9118832 A	06-05-1997
			US 5891200 A	06-04-1999